

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

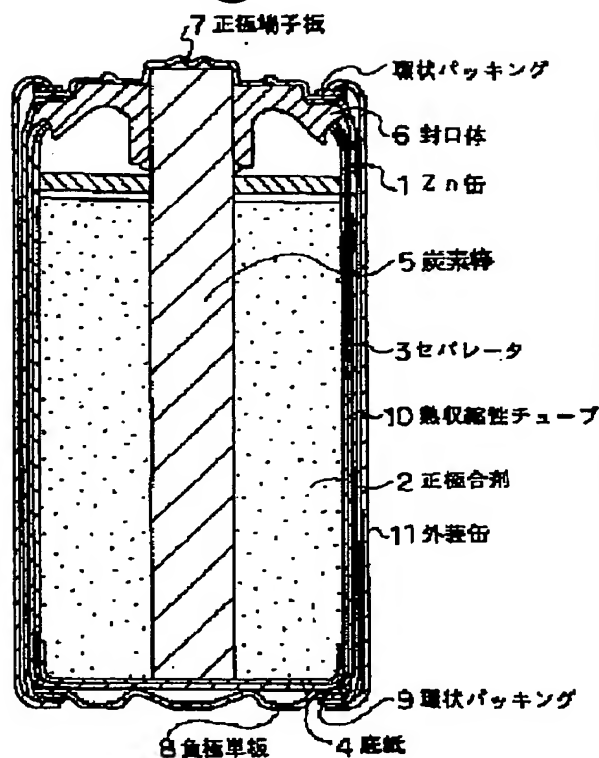
PUBLICATION NUMBER : 09237616  
 PUBLICATION DATE : 09-09-97  
 APPLICATION DATE : 27-02-96  
 APPLICATION NUMBER : 08040155

APPLICANT : TOSHIBA BATTERY CO LTD;

INVENTOR : SUZUKI HIROKO;

INT.CL. : H01M 2/08 H01M 6/08

TITLE : MANGANESE DRY BATTERY



BEST AVAILABLE COPY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry battery with a good yield further with high reliability by attaining improvement of a liquid leak resistance characteristic of a packing seal part.

SOLUTION: This dry battery is constituted by providing a sheathing can 11 and a negative electrode terminal plate 8 mounting liquid-tightly a peripheral edge part in a lower part flexed end internal wall surface of the sheathing can 11 through a heat shrinkage resin layer 10 and an annular packing 9. Here, the annular packing 9 is formed so as to be impregnated with at least 35wt.% a water repellent substance with a paper material of 0.4 to 0.6g/cm<sup>3</sup> density serving as the base material further with the substance comprising a mixture of 1 to 3wt.% polyvinyl alcohol, 9 to 27wt.% polybutene and 70 to 90wt.% paraffin wax.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-237616

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	2/08		H 0 1 M	N
	6/08		6/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-40155

(22)出願日 平成8年(1996)2月27日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 高橋 浩之

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72)発明者 鈴木 宏子

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

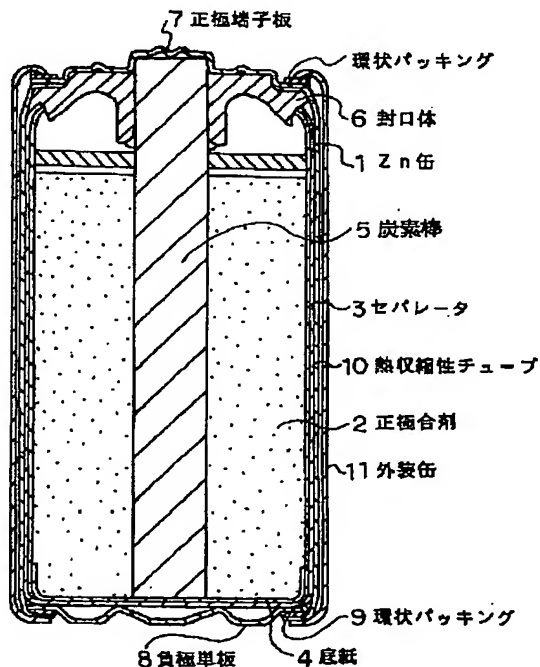
(74)代理人 弁理士 須山 佐一

(54)【発明の名称】 マンガン乾電池

(57)【要約】

【課題】 パッキング封止部の耐漏液特性の向上を図ることにより、歩留まりよく、かつ信頼性の高いマンガン乾電池の提供。

【解決手段】 外装缶11と、前記外装缶11の下部接曲端内壁面に熱収縮性樹脂層10および環状パッキング9介して周縁部を液密に装着させた負極端子板8とを有するマンガン乾電池において、前記環状パッキング9が、密度0.4～0.6g/cm<sup>3</sup>の紙材を基材とし、かつポリビニルアルコール1～3重量%、ポリブテン9～27重量%およびパラフィンワックス70～90重量%の混合物からなる撥水性物質を少なくとも35重量%含浸していることを特徴とするマンガン乾電池である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 外装缶と、前記外装缶の下部接曲端内壁面に熱収縮性樹脂層および環状パッキング介して周縁部を液密に装着させた負極端子板とを有するマンガン乾電池において、

前記環状パッキングが、密度  $0.4 \sim 0.6 \text{g/cm}^3$  の紙材を基材とし、かつポリビニルアルコール  $1 \sim 3$  重量%、ポリブテン  $9 \sim 27$  重量%およびパラフィンワックス  $70 \sim 90$  重量%の混合物からなる撥水性物質を少なくとも35重量%含浸していることを特徴とするマンガン乾電池。

【請求項2】 外装缶と、前記外装缶の下部接曲端内壁面に熱収縮性樹脂層および環状パッキング介して周縁部を液密に装着させた負極端子板とを有するマンガン乾電池において、

前記環状パッキングが、紙材を基材とし、エチレン酢酸ビニル共重合体  $5 \sim 10$  重量%、ポリビニルアルコール  $5 \sim 10$  重量%およびパラフィンワックス  $80 \sim 90$  重量%の混合物からなる撥水性物質を少なくとも35重量%含浸していることを特徴とするマンガン乾電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はマンガン乾電池に係り、さらに詳しくは耐漏液特性を向上させたマンガン乾電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マンガン乾電池は、各種の携帯型電気器具の電源として広く実用に供されている。そして、この種のマンガン乾電池は一般的に、図1に要部構成を断面的に示すような構成を採っている。図1において、1は負極を兼ねる亜鉛缶、2は紙セパレーター3、底紙4などを介して前記亜鉛缶1の内部に装着・収納された正極合剤、5は前記正極合剤2の中央部に圧入配置された炭素棒5である。ここで、正極合剤2は二酸化マンガンをアセチレンブラックなどの導電剤を加えて構成されており、この正極合剤2に圧入配置された炭素棒は正極集電体として作用する。

【0003】また、6は前記亜鉛缶1の開口部側を封止する合成樹脂製の封口体、7は前記封口体6の中央部を液密に嵌挿・突出した炭素棒5上端に接続配置された正極端子板である。一方、前記亜鉛缶1の外底面には負極端子板8が対接・配置され、この負極端子板8の周縁面には環状パッキング9が装着配置されている。

【0004】さらに、10は前記亜鉛缶1の外周部を収縮緊縛する熱収縮性樹脂チューブで、この熱収縮性樹脂チューブ10の上端側は封口体6の周縁部を越えて正極端子板7周縁部面まで延設させてある。一方、熱収縮性樹脂チューブ10の下端側（後記する外装缶の下部接曲部面側）は、図2に一部を拡大して示すごとく、前記環状パッキング9を装着した負極端子板8の周縁部面まで延設させてある。

【0005】さらにまた、11は金属製の外装缶であり、前記外周部を熱収縮性樹脂チューブ10で収縮緊縛した亜鉛缶1（素電池の構成体）を、正極端子板7および負極端子板8の一部をそれぞれ露出させて収納・装着している。ここで、外装缶11の上下開口部とも、カール端によって絶縁性の環状パッキング10、12を介して素電池部を上下から締め付け・封止してマンガン乾電池を構成している。

【0006】ところで、マンガン乾電池は、外部から電池内部に侵入する空気中に含まれる酸素による性能劣化が大きく、また、この空気混入に伴う漏液が発生し易いという問題がある。したがって、マンガン乾電池では、空気侵入を確実に防ぐ封口構造を採用することが重要であり、空気の侵入し易い電池下部の負極端子板8に熱収縮性樹脂チューブ10が圧接された個所に、環状パッキング9を装着配置した構造を採っている由縁である。なお、環状パッキング9としては、 $1.0 \text{g/cm}^3$  程度の高密度紙を基材とし、この基材に高温下では粘度が低くて含浸性の良好パラフィンワックス（撥水性物質）を飽和状態まで含浸させた紙材を、環状に打ち抜いたものが使用されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記構成のマンガン乾電池には、次のような不都合がある。すなわち、第1に環状パッキング9の基材が、 $1.0 \text{g/cm}^3$  程度の高密度紙であるため、固くてクッション性が劣ることが挙げられる。第2に基材紙が高密度であることに伴って、パラフィンワックスの含浸量が制約され、十分な撥水性能を付与することの困難さが挙げられる。このパラフィンワックス含浸量の絶対量不足、クッション性の低さなどは、環状パッキング9を外装缶11の端縁部によって締め付けても、マンガン乾電池の耐漏液特性を十分に確保することを困難とするため、信頼性もしくは歩留まりの点で改善・改良が望まれているのが現状である。

【0008】本発明は上記事情に対処してなされたもので、パッキング封止部の耐漏液特性の向上を図ることにより、歩留まりよく、かつ信頼性の高いマンガン乾電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、外装缶と、前記外装缶の下部接曲端内壁面に熱収縮性樹脂層および環状パッキング介して周縁部を液密に装着させた負極端子板とを有するマンガン乾電池において、前記環状パッキングが、密度  $0.4 \sim 0.6 \text{g/cm}^3$  の紙材を基材とし、かつポリビニルアルコール  $1 \sim 3$  重量%、ポリブテン  $9 \sim 27$  重量%およびパラフィンワックス  $70 \sim 90$  重量%の混合物からなる撥水性物質を少なくとも35重量%含浸していることを特徴とするマンガン乾電池である。

【0010】上記発明は、次のような知見に基づいてな

されたものである。すなわち、本発明者らは、上記パッキング封止における耐漏液特性の向上・改善について、鋭意研究、検討を重ねた。その結果、基材として密度  $0.4 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$  の紙材を選択する一方、この紙材に、含浸させる撥水性物質としてポリビニルアルコール、ポリブテンおよびパラフィンワックスを所定の組成比に選んだ混合物を全体量（紙材と撥水性物質の合計）に対して35重量%以上を含浸させた場合の環状パッキングが、良好なクッション性および撥水性能を呈するだけでなく、封止部の耐漏液特性向上に大きく寄与することを見出した。そして、この環状のパッキング材をマンガン乾電池の封止部に使用した場合、外部から侵入する空気中の酸素によるマンガン乾電池の性能劣化が確実に防止され、また、空気侵入に伴う漏液なども容易に防止され、信頼性の高い電池機能を保持発揮することに着目して、本発明を達成したものである。

【0011】請求項2の発明は、外装缶と、前記外装缶の下部接曲端内壁面に熱収縮性樹脂層および環状パッキング介して周縁部を液密に装着させた負極端子板とを有するマンガン乾電池において、前記環状パッキングが、紙材を基材とし、エチレン酢酸ビニル共重合体 5~10重量%、ポリビニルアルコール 5~10重量%およびパラフィンワックス80~90重量%の混合物からなる撥水性物質を少なくとも35重量%含浸していることを特徴とするマンガン乾電池である。

【0012】上記発明は、次のような知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明者らは、上記パッキング封止における耐漏液特性の向上・改善について、鋭意研究、検討を重ねた。その結果、基材として紙材を選択する一方、この紙材に、飽和状態に含浸させる撥水性物質として、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコールおよびパラフィンワックスを所定の組成比に選んだ混合物を全体量（紙材と撥水性物質の合計）に対して35重量%以上を含浸させた場合の環状パッキングが、良好なクッション性および撥水性能を呈するだけでなく、封止部の耐漏液特性向上に大きく寄与することを見出した。そして、この環状のパッキング材をマンガン乾電池の封止部に使用した場合、外部から侵入する空気中の酸素によるマンガン乾電池の性能劣化が確実に防止され、また、空気侵入に伴う漏液なども容易に防止され、信頼性の高い電池機能を保持発揮することに着目して、本発明を達成したものである。

【0013】請求項1の発明において、パッキング基材を成す紙材の密度を  $0.4 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$  に選択したのは、密度が  $0.4 \text{ g/cm}^3$  未満では固さ（硬度）が不足し、打ち抜き加工性などの低下による作業上の問題があり、また、密度が  $0.6 \text{ g/cm}^3$  を超えると撥水性物質の絶対含有量が低減化し、所要の撥水性や耐漏液特性などを十分に確保できないからである。

【0014】さらに、前記密度範囲の基材（紙材）が含

浸する撥水性物質の含浸量は、少なくとも35重量%以上（紙材と撥水性物質の合計に占める割合）に選択されるのは、35重量%未満では耐漏液特性の向上・改善に十分でなく、飽和状態まで含浸させても作業場問題ない。ここで、撥水性物質を成す各組成分およびそれらの混合比を、上記のごとく選択したのは次の理由による。

【0015】すなわち、ポリビニルアルコールおよびポリブテンは、常温ないし高温下にマンガン乾電池を貯蔵した際でも、良好な粘着性、撥水性などの保持に機能し、また、パラフィンワックスは含浸剤（撥水性物質）粘度の低減に寄与するだけでなく、常温で固いため打ち抜き加工の簡単化ともなる。一方、ポリビニルアルコール 1~3重量%、ポリブテン 9~27重量%およびパラフィンワックス70~90重量%の範囲にそれぞれ選択したのは、混合比率が上記範囲を外れると、打ち抜き加工が困難となったり、熔融粘土が上昇して紙材に対する含浸に時間を要するので不経済である。

【0016】請求項2の発明において、パッキング基材を成す紙材の密度は特に限定されないが、一般的に、 $0.4 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$  程度のもので選択するのが好ましい。つまり、密度が  $0.4 \text{ g/cm}^3$  未満では固さ（硬度）が不足気味で、打ち抜き加工性などの作業上の問題が懸念され、また、密度が  $0.6 \text{ g/cm}^3$  を超えると撥水性物質の絶対含有量が低減化し、所要の撥水性や耐漏液特性などを十分に確保できない恐れがある。

【0017】さらに、前記基材（紙材）が含浸する撥水性物質の含浸量は、少なくとも35重量%以上（紙材と撥水性物質の合計に占める割合）に選択されるのは、35重量%未満では耐漏液特性の向上・改善に十分でなく、飽和状態まで含浸させても作業場問題ない。ここで、撥水性物質を成す各組成分およびそれらの混合比を、上記のごとく選択したのは次の理由による。

【0018】すなわち、エチレン酢酸ビニル共重合体およびポリビニルアルコールは、常温ないし高温下にマンガン乾電池を貯蔵した際でも、良好な粘着性、撥水性などの保持に機能し、また、パラフィンワックスは含浸剤（撥水性物質）粘度の低減に寄与するだけでなく、常温で固いため打ち抜き加工の簡単化ともなる。一方、エチレン酢酸ビニル共重合体 5~10重量%、ポリビニルアルコール 5~10重量%およびパラフィンワックス80~90重量%の範囲にそれぞれ選択したのは、混合比率が上記範囲を外れると、打ち抜き加工が困難となったり、熔融粘土が上昇して紙材に対する含浸に時間を要するので不経済である。

【0019】請求項1および請求項2の発明では、環状パッキングを上記構成としたことにより、常温下における軟質な状態が保たれ、十分なクッション性を呈するとともに、容易に所要量の撥水性物質が含浸された形態を採ることができる。このため、外装缶の締め付けによりこの環状パッキングを圧縮した場合、その圧接部分にお

5

いて空気を完全に遮断できるようになり、耐漏液性の格段な向上・改善が確保される。また、この環状パッキングを外装缶で圧縮した際、環状パッキングに含浸されている撥水性物質の余剰分が環状パッキング表面にはみ出し、負極端子板と環状パッキングとの界面、あるいは環状パッキングと熱収縮性樹脂チューブとの界面をシールようになって耐漏液性向上が助長される。

## 【0020】

【発明の実施の形態】基本的な構成は、従来の場合と同様なので、図1および第2図を参照して実施例を説明する。

## 【0021】実施例1

図1において、1は負極を兼ねる亜鉛缶、2は紙セパレーター3、底紙4などを介して前記亜鉛缶1の内部に装着・収納された正極合剤、5は前記正極合剤2の中央部に圧入配置された炭素棒5である。ここで、正極合剤2\*

6

\*は二酸化マンガンをアセチレンブラックなどの導電剤を加えて構成されており、この正極合剤2に圧入配置された炭素棒は正極集電体として作用する。

【0022】また、6は前記亜鉛缶1の開口部側を封止する合成樹脂製の封口体、7は前記封口体6の中央部に液密に嵌挿・突出した炭素棒5上端に接続配置された正極端子板である。一方、前記亜鉛缶1の外底面には負極端子板8が対接・配置され、この負極端子板8の周縁面には環状パッキング9が装着配置されている。ここで、環状パッキング9は、表1に示すごとく、密度0.4~0.6g/cm<sup>3</sup>の紙材に、ポリビニルアルコール(PVA)1~3重量%、ポリブテン(PB)9~27重量%およびパラフィンワックス(PW)70~90重量%の混合物からなる撥水性物質を含浸させ、次いで、この紙材を打ち抜き加工して環状(リング状)に形成したものである。

【表1】

	撥水性物質の組成(重量%)			紙材の密度(g/cm <sup>3</sup> )	撥水性物質含浸率(重量%)	定抵抗10Ωでの連続放電120日目の漏液発生率(%)
	PVA	PB	PW			
実施例1a	1	9	90	0.4	35	0
実施例1b	2	20	78	0.5	45	0
実施例1c	3	15	82	0.4	42	0
実施例1d	1	25	74	0.6	50	0
実施例1e	3	27	70	0.5	37	0

さらに、10は前記亜鉛缶1の外周部を収縮緊縛する熱収縮性樹脂チューブで、この熱収縮性樹脂チューブ10の上端側は封口体6の周縁部を越えて正極端子板7周縁部面まで延設させてある。一方、熱収縮性樹脂チューブ10の下端側は、図2に一部を拡大して断面的に示すごとく、後述する外装缶の下部接曲部面に沿って、前記環状パッキング9を装着した負極端子板8の周縁部面まで延設させてある。さらにまた、11は金属製の外装缶であり、前記外周部を熱収縮性樹脂チューブ10で収縮緊縛した亜鉛缶1(素電池の構成体)を、正極端子板7および負極端子板8の一部をそれぞれ露出させて収納・装着している。ここで、外装缶11の上下開口部とも、カール端によって絶縁性の環状パッキング10、12を介して素電池部を※

※上下から締め付け・封止して、5種類(実施例1a~1e)のR-20タイプのマンガン乾電池を50個づつ作成した。

【0023】また、比較のため、前記基本構成のR-20タイプのマンガン乾電池において、環状パッキング9を表2に示すごとく、密度0.4~0.8g/cm<sup>3</sup>の紙材に、ポリビニルアルコール(PVA)1~5重量%、ポリブテン(PB)7~33重量%およびパラフィンワックス(PW)73~91重量%の混合物からなる撥水性物質を含浸させ、この紙材を打ち抜き加工して環状(リング状)に形成したものをを用いた他は、同一条件として7種類(比較例1a~1g)のマンガン乾電池を50個づつ作成した。

## 【0024】

【表2】

	撥水性物質の組成(重量%)			紙材の密度(g/cm <sup>3</sup> )	撥水性物質含浸率(重量%)	定抵抗10Ωでの連続放電120日目の漏液発生率(%)
	PVA	PB	PW			
比較例1a	5	15	80	0.5	43	12
比較例1b	2	7	91	0.6	47	4
比較例1c	1	33	66	0.5	38	18
比較例1d	3	20	79	0.7	40	22
比較例1e	2	25	73	0.4	33	26
比較例1f	3	30	67	0.7	41	34
比較例1g	1	10	89	0.8	30	44

上記作成した実施例の各マンガン乾電池、比較例の各マンガン乾電池について、それぞれ定抵抗10Ωを取り付け、過放電における経過日数と累積漏液率(%)を20℃

貯蔵で120日間調査した。これらの評価結果を、上記表1および表2にそれぞれ示す。

【0025】表1および表2から明らかなように、本発

明に係る各マンガン乾電池は、紙材の密度を所定範囲に設定し、また、撥水性物質の組成成分の選択および配合組成、含浸量を所定の範囲に選択した環状パッキング9を使用することで、過放電における耐漏液特性は極めて良好な結果を得ることが判明した。

#### 【0026】実施例2

前記基本構成のR-20タイプのマンガン乾電池において、環状パッキング9を表3に示すごとく、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）0～10重量％、ポリビニルアルコール（PVA）0～15重量％およびパラフィンワックス（PW）80～100重量％の混合物からなる撥水性物質を紙材に含浸させ、この紙材を打ち抜き加工して環状（リング状）に形成したものをを用いた他は、同一条件として比較例を含めて10種類（実施例2a～2d、比較例2a～2f）のマンガン乾電池を各50個づつ作成した。

#### 【0027】

【表3】

	撥水性物質の組成（重量％）			定抵抗10Ωでの連続放電120日目の漏液発生率（％）
	PVA	EVA	PW	
実施例2a	5	5	90	0
実施例2b	5	10	85	0
実施例2c	10	5	85	0
実施例2d	10	10	80	0
比較例2a	0	0	100	74
比較例2b	3	3	94	68
比較例2c	3	5	92	26
比較例2d	5	3	92	36
比較例2e	15	5	80	18
比較例2f	5	15	80	10

上記作成した実施例の各マンガン乾電池、比較例の各マンガン乾電池について、それぞれ定抵抗10Ωを取り付け、過放電における経過日数と累積漏液率（％）を20℃貯蔵で120日間調査した。これらの評価結果を、上記表3にそれぞれ示す。

【0028】表3から明らかなように、本発明に係る各マンガン乾電池は、撥水性物質の組成成分の選択および配合組成、含浸量を所定の範囲に選択した環状パッキング9を使用することで、過放電における耐漏液特性は極めて良好な結果を得ることが判明した。

【0029】なお、本発明は上記実施例に限定されるものでなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を採ることができる、たとえばマンガン乾電池の形式はR20以外であってもよいし、また形状も円筒状以外でもよい。

#### 【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば耐漏液特性の優れたマンガン電池を提供することができる。特定の比率からなる組成の撥水性物質が環状パッキングを構成する紙材に良好に含浸し、常温下における軟質な状態を保つことができ、さらに負極端子板と環状パッキング、あるいは環状パッキングと熱収縮性樹脂チューブの界面の密着性が高まることで空気の侵入を防ぐことができるため、漏液の発生を極力低下することができる。

#### 20 【図面の簡単な説明】

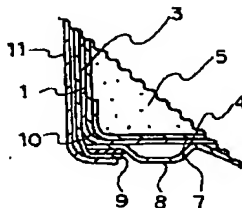
【図1】マンガン乾電池の要部構成例を示す断面図。

【図2】図1の一部を拡大して示す断面図。

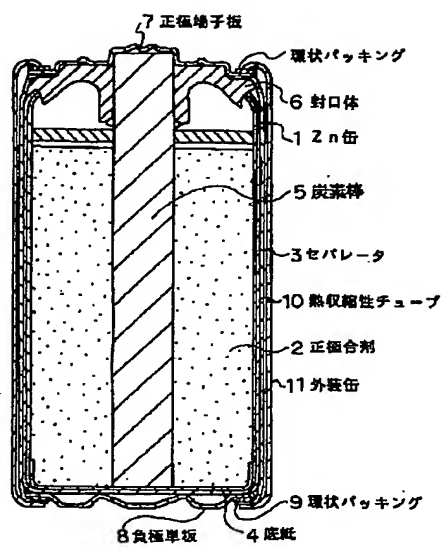
#### 【符号の説明】

- 1 …… 亜鉛缶
- 2 …… 正極合剤
- 3 …… セパレータ
- 4 …… 底紙
- 5 …… 炭素棒
- 6 …… 封口体
- 7 …… 正極端子板
- 8 …… 負極端子板
- 9 …… 外装缶の下部接曲端側の環状パッキング
- 10 …… 熱収縮性樹脂チューブ
- 11 …… 外装缶
- 12 …… 外装缶の上端側の環状パッキング

【図2】



【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**